

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-320535

(43)Date of publication of application : 08.12.1995

(51)Int.Cl.

H01B 1/16

C09D 5/24

H01B 1/00

H05K 1/09

(21)Application number : 06-111331

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.05.1994

(72)Inventor : HAYASHI YOSHIO
SHIBA HIROAKI

(54) NEW CONDUCTIVE PASTE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve sintering property, adhesiveness to a substrate, acceleration deterioration resistance, etc., by containing a metal oxidant in a conductive paste composition mainly composed of copper metal powder of specific grain size.

CONSTITUTION: In conductive paste mainly composed of about 60 to 95wt.% copper metal powder of 0.2 to 10 μ m mean grain size of copper powder, plating copper powder, etc., further to contain a metal oxidant, a fine line circuit of high reliability can be formed by burning with a good sintering property. In this metal oxidant, the copper metal powder, before sintering is started, is reduced or decomposed, to form a metal superfine particle of 1 to 100nm mean grain size, and dispersing in the paste is preferable. The copper metal powder is represented by, for instance, a general formula Ag_xCu_y ($0.001 \leq x \leq 0.4$, $0.6 \leq y \leq 0.009$ atomic ratio), and further alloy powder, with silver concentration of particle surface higher than mean silver concentration of particle, is preferable. In the metal superfine particle, Ag, Ni, Au, Pd, Pt, Co, Cu, etc., are suited.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] withdrawal

[Date of final disposal for application] 05.12.2003

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-320535

(43)公開日 平成7年(1995)12月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/16		Z		
C 0 9 D 5/24	P Q W			
H 0 1 B 1/00		H 7244-5G		
H 0 5 K 1/09		A 7726-4E		

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平6-111331	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成6年(1994)5月25日	(72)発明者	林 善夫 静岡県富士市鉾島2番地の1 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	柴 弘明 静岡県富士市鉾島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 新規導電性ペースト組成物

(57)【要約】

【目的】 新規な導電性ペースト材料を提供する。

【構成】 平均粒子サイズ0.2 μ m~10 μ mの銅系金属粉末を主成分とし、金属酸化剤を含有することを特徴とする導電性ペースト組成物であり、また金属超微粒子を含有することを特徴とする導電性ペースト組成物である。

【効果】 焼結性に優れ、導電性に優れ、基板との接着性にすぐれた導電性ペース組成物であり、さらに本材料は粘度特性にも優れており、優れたスクリーン印刷特性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子サイズ0.2 μ m以上10 μ m以下の銅系金属粉末を主成分とする導電性ペースト組成物において、金属酸化剤を含有することを特徴とする導電性ペースト組成物。

【請求項2】 金属酸化剤が、該銅系金属粉末が焼結を開始する前に還元もしくは分解により平均粒子サイズ1nm以上100nm以下の金属超微粒子を形成する金属酸化剤であることを特徴とする請求項1記載の導電性ペースト組成物。

【請求項3】 平均粒子サイズ0.2 μ m以上10 μ m以下の銅系金属粉末を主成分とする導電性ペースト組成物において、平均粒子サイズ1nm以上100nm以下の金属超微粒子を含有することを特徴とする導電性ペースト組成物。

【請求項4】 請求項3の導電性ペースト組成物において、予め該金属超微粒子が金属酸化剤を還元することによって形成され、該導電性ペースト組成物中において金属超微粒子相互が実質的に分散して存在していることを特徴とする導電性ペースト組成物。

【請求項5】 請求項3、4の導電性ペースト組成物において、該金属超微粒子が銀、ニッケル、金、パラジウム、白金、コバルト、銅の中から選ばれた少なくとも1種の金属超微粒子であることを特徴とする導電性ペースト組成物。

【請求項6】 請求項3の導電性ペースト組成物において、該銅系金属粉末が、一般式 Ag_xCu_y [0.001 $\leq x \leq 0.4$, 0.6 $\leq y \leq 0.999$ (原子比)] で表され、かつ粒子表面の銀濃度が粒子の平均の銀濃度より高い合金粉末であることを特徴とする導電性ペースト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新しい導電性ペースト材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 エレクトロニクスの飛躍的進歩に伴い種々の導電性ペースト材料が提案され各種の電子機器・電子部品・電子回路に使用されている。中でも銅系金属粉末を主成分とする導電性ペーストは銅金属固有の高周波特性の良さ、耐エレクトロマイグレーション性の良さから高信頼性が要求される産業用途や各種通信用途に使用されている。特にチップコンデンサーやチップ抵抗器の電極材料やセラミック基板上に導体回路を形成するいわゆるハイブリッドIC厚膜材料として脚光を浴びている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 導電性ペースト材料を焼成し電極や導体回路を形成する場合、導電性ペースト材料の主成分である銅系金属粉末相互の焼結性を高め、

バルク金属の特性に近づけることが望まれていた。またファインラインの回路を信頼性高く形成できること、低温での焼成ができることなどの生産面での要求も強かった。しかしながら今までの銅系ペースト材料では焼結性が不十分であった。

【0004】 本発明はこれらの問題点を解決した以下のようなペースト組成物を提供することを可能としたものである。即ち、焼結性が大幅に改良され、基板との接着性に優れ、さらに加速劣化テスト後の接着力の低下も少なく、また低温焼結性にも優れ、ファインライン印刷性にも優れた新しい材料である。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、平均粒子サイズ0.2 μ m以上10 μ m以下の銅系金属粉末を主成分とする導電性ペースト組成物において、金属酸化剤を含有することを特徴とする導電性ペースト組成物を提供するものであり、金属酸化剤が、該銅系金属粉末が焼結を開始する前に還元もしくは分解により平均粒径サイズ1nm以上100nm以下の金属超微粒子を形成する金属酸化剤であることを特徴とするものである。

【0006】 本発明において、金属酸化剤はペースト組成物として含有せしめられたのち、焼成過程以前あるいは焼成過程で金属成分に還元され、これが焼成過程での銅系金属粉末相互の焼結性を高めるようにペースト組成に配合されている。即ち、金属酸化剤から形成される金属成分の一つの形態は、銅系金属粉末の焼結性を高めるように平均粒子サイズ1nm以上100nm以下の金属超微粒子であり、もう一つの形態は主成分である銅系金属粉末の表面に還元金属成分として存在している形態である。この銅系金属粉末の表面に還元金属成分として存在している形態とは、前述の平均粒子サイズで1nm以上100nm以下の金属超微粒子の表面の一部分が金属酸化剤の還元により形成された少量の金属で覆われた形態として観察されるものである。好適には銅系金属粉末の焼結が始まる加熱条件以下、通常、600℃以下の温度で、この形態になるよう金属酸化剤の種類、量、および金属酸化剤との反応成分（適宜添加される有機バインダー、還元剤、有機溶媒等の還元成分）の種類、量が選択される。

【0007】 また本発明は、平均粒子サイズ0.2 μ m以上10 μ m以下の銅系金属粉末を主成分とする導電性ペースト組成物において、平均粒子サイズ1nm以上100nm以下の金属超微粒子を含有することを特徴とする導電性ペースト組成物を提供するものである。本発明において、金属超微粒子はペースト組成物中に予め含有せしめられており、これが焼成過程で銅系金属粉末相互の焼結性を高めるようにペースト組成に配合されている。即ち、平均粒子サイズで1nm以上100nm以下の金属超微粒子が、ペースト組成物中で微粒子相互が凝集しあわず均一に分散するように配合されている。この

ため焼結過程に至る以前の工程で金属超微粒子は銅系金属粉末の表面全体を覆うように存在でき、効果的な焼結性の向上につながるものと推測される。このためには、還元もしくは分解によって金属超微粒子を形成することのできる金属酸化剤が、ペースト組成物前駆体中に、均一に溶解もしくは分散して予め含有せしめられ、この金属酸化剤をペースト前駆体中で、熱、活性光線等のエネルギーによって還元もしくは分解せしめられるのが最も好適な作製方法の一つである。また、別の好ましい作製方法は、金属酸化剤を予め有機溶媒、必要に応じて有機バインダー中に溶解もしくは分散しておき、熱、活性光線等のエネルギーによって金属酸化剤を還元もしくは分解せしめて金属超微粒子を分散させた形態として前もって作製しておき、この所定量を導電性ペースト組成物に添加する方法もある。ここで、金属超微粒子は分散させたまま添加することが好ましく、金属超微粒子を濾別等を取り出すことは好ましくない。

【0008】また、本発明における金属超微粒子は必ずしも還元された金属である必要はなく、一部が酸化物として存在してもよく、例えば完全な酸化物であっても銅系金属粉末の焼結が開始される条件で酸素を失い実質的に焼結性を向上せしめる金属微粒子としての効果が発現されればよい。本発明において、金属超微粒子の添加量は、主成分である銅系粉末100重量部に対し0.01重量部以上20重量部以下が好ましく、さらに好ましくは0.1重量部以上5重量部以下である。金属超微粒子はむやみに添加量を増やしても焼結性の向上には限界があり、また多すぎると銅系金属粉末自体の導電性を損ねたり、エレクトロマイグレーションを起こしやすくなるなどの特性上問題になることが多く、また少なすぎると銅系金属粉末の焼結性を高める効果が不十分となり上記範囲の添加量が好適である。

【0009】本発明に用いられる金属超微粒子は、金属酸化剤から、光、熱、電子線、放射線等のエネルギーによって金属酸化剤が還元もしくは分解して0価の金属にまで還元されて形成されるものが最も好適である。この金属酸化剤は通常、有機金属塩、例えばカルボン酸塩、スルホン酸塩、スルフィン酸塩などのほか、有機金属錯体、有機金属キレート化合物や、熱あるいは還元剤により分解あるいは還元されうる無機金属塩などの群から選択することができる。この中で特に有機金属塩が好ましく、この化合物はとりわけ導電性ペースト組成物中での分散性が良好で、好ましい金属超微粒子を形成することが容易である。さらに、有機金属塩が分解して形成される有機酸は、導電性ペースト組成物の粘度特性も改善して印刷時のファインライン性の大幅な改善と、一層の焼結性の改善を図ることができ極めて実用性の高いペースト組成物を提供することができる。

【0010】本発明に用いられる金属酸化剤の金属種は、還元して金属が析出するものであればどのような金

属種であってもよいが、好ましくは銀、金、銅、パラジウム、白金、コバルト、ニッケル、鉛、クロム、チタンなどの金属種であり、特に好ましくは銀、ニッケル、金、パラジウム、白金、コバルト、銅であり、最も好適な金属種は銀である。

【0011】また、金属超微粒子として析出する状態はかならずしも完全な還元状態の金属である必要はなく、酸化銀等の酸化物として存在していてもよい。金属種の代表的な具体例として銀金属を挙げるとすれば、金属超微粒子を形成するための銀金属酸化剤として酢酸銀、しゅう酸銀、安息香酸銀、ステアリン酸銀、パルミチン酸銀、ベヘン酸銀、ラウリン酸銀などの各種カルボン酸銀や、トリフルオロ酢酸銀、ペンタフルオロプロピオン酸銀、ヘプタフルオロ n -酪酸銀などのパーフルオロカルボン酸銀、フェニルジアゾスルホン酸銀、スルフィン酸銀などの硫黄含有銀塩、サッカリン酸銀、ベンゾトリアゾール銀などの窒素含有化合物、テノイルトリフルオロアセトン、ヘプタフルオロブタノイルビバロイルメタン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、アセチルアセトン、5-クロロサリチルアルドキシムなどのキレート化剤と銀とのキレート化合物、ジエチルチオカルバメート銀、あるいは前出の銀塩や硝酸銀、チオシアン酸銀、シアニド銀などの無機銀塩とイミダゾール、ピリジン、フェニルメチルスルフィドなどの配位子との銀錯体をその一例として挙げることができる。

【0012】特に好ましい銀金属酸化剤はカルボン酸銀塩であり、金属酸化剤の分散性が良好であり、導電性ペースト組成物に適度のチキソ性を付与することができる。とりわけベヘン酸銀などの長鎖の脂肪族カルボン酸銀は好適な金属酸化剤である。さらに長鎖の脂肪族カルボン酸銀の一部がカルボン酸のまま残っているカルボン酸銀とカルボン酸の混合物は一層のファインライン性と焼結性を付与することができる最適の化合物である。

【0013】本発明において平均粒子サイズ0.2 μ m以上10 μ m以下の銅系金属粉末は導電性ペースト組成物全重量の60重量%以上95重量%以下の含有量であることが一般的である。この銅系金属粉末は種々の方法で作製した代表的な銅粉末を使用することができる。例えば電解銅粉、化学還元銅粉などの銅粉末や、この銅粉末を銀などの他種の金属でめっきしたいわゆるめっき銅粉末さらには、特開平2-282401号公報などに開示されている不活性ガスアトマイズ法で作製した粒子の表面に異種金属が高濃度に偏析した銅系金属粉末なども用いることができる。この銅系金属粉末はペーストの主成分として焼結後、導体そのものとなるもので量産が容易であることが要求される。この点で銅系金属粉末はむやみに細かくない方がよく、平均粒子サイズ0.2 μ m以上であることが一般的である。またファイン回路形成の観点から平均粒子サイズが10 μ mを越えるような大きな粒子は好ましくなく、よりファインライン性が発現

できる粒子サイズとしては平均粒子サイズ $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下の銅系金属粉末であることがこのましい。この銅系金属微粒子の平均サイズは種々の方法で求めることができるが、通常、レーザー回折型粒度分析計を使用することができる。但し、平均サイズが $0.2 \mu\text{m}$ 近傍の細かい粒子領域では、電子顕微鏡による観測で粉体サイズを直接計測し平均値を求める方がよい。

【0014】また、銅系金属粉末の粒子形状は、球形、樹枝状、鱗片状あるいはそれらの混合物などいかなる形態でもよい。本発明において、最も好適な銅系金属粉末と金属酸化剤の組み合わせは、不活性ガスアトマイズ法で作製した粉末表面に銀金属が高濃度に存在する銀銅系の合金粉と銀金属酸化剤の組み合わせであり、この組み合わせの場合に特に焼結性のよいペースト組成物を形成することができる。

【0015】特に、不活性ガスアトマイズ法で作製した銅系金属粉末の中で銀と銅とが偏析した材料が本発明には最も好ましい。この好ましい銅合金粉末は一般式 Ag_xCu_y ($0.001 \leq x \leq 0.4$, $0.6 \leq y \leq 0.999$ (原子比)) で表され、かつ粒子表面の銀濃度が粒子の平均の銀濃度より高い合金粉末である。ここで x が 0.001 未満では十分な耐酸化性が得られず、 0.4 を超える場合には耐エレクトロマイグレーション性が不十分である。またこの粉末表面及び近傍の銀濃度は X 線光電子分光分析装置で表面からの深さ 50 \AA 程度の表面濃度として求めることができる。平均の銀濃度の測定は ICP (高周波誘導結合型プラズマ発光分析計) を用いることができる。この好ましい銅系金属粉末は粉末表面の銀濃度が平均の銀濃度より高いものであるが、更に好ましくは粉末表面の銀濃度が平均の銀濃度の 1.4 倍以上であり、さらに 2.5 倍以上であることがなお一層好ましい。

【0016】本発明において金属酸化剤を還元し、金属超微粒子の形成を制御する目的で還元剤を必要に応じて添加することができる。還元剤の代表的な例を挙げれば、 p -メトキシフェノール、 p -フェニルフェノールなどのモノヒドロキシベンゼン類、ヒドロキノン、 t -ブチルヒドロキノンなどのポリヒドロキシベンゼン類、 α -ナフトール、 β -ナフトールなどのナフトール類、フェニルヒドロキシルアミン、ベンジルヒドロキシルアミンなどのヒドロキシルアミン類、ピラゾリドン誘導体、 p -フェニレンジアミンなどのフェニレンジアミン類、 N -メチル- p -アミノフェノールなどのアミノフェノール類、 p -(p -トルエンスルファミド)フェノールなどのスルファミドフェノール類や、ヒドロキシ基が t -ブチル基やシクロヘキシル基などのかさ高い置換基で立体的に阻害されているいわゆるヒンダードフェノール類などがある。ヒンダードフェノール類は還元剤の中で最も有用なものであり、その化合物の例としては、 $2,6$ -ジ- t -ブチル- 4 -メチルフェノール、

$2,2'$ -メチレンビス(4-エチル-6- t -ブチルフェノール)、 $2,6$ -メチレンビス(2-ヒドロキシ-3- t -ブチル-5-メチルフェニル)- 4 -メチルフェノール、 $1,1'$ -ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン、 $2,2'$ -エチレンビス(4,6-ジメチル-1-シクロヘキシルフェノール)などを挙げることができる。

【0017】本発明の導電性ペースト組成物において、ペーストの分散性、印刷特性を制御する目的でエチルセルロース、アクリレート樹脂、メタクリレート樹脂等の熱可塑性有機バインダーが添加される。また、熱可塑性バインダーの他に、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を使用することもできる。特に熱可塑性バインダーは適当な有機溶媒と金属酸化剤と必要に応じて還元剤とを予め均一に溶解もしくは分散せしめておき、例えば 60°C ないし 150°C 程度に加熱することによって、金属酸化剤を反応せしめて金属超微粒子を作製せしめ、これを導電性ペースト組成物に添加することができる。即ち、金属微粒子作製用バインダーは導電性ペースト組成物用バインダーとしてもそのまま使用することが可能である。

【0018】また、アルミナ等の配線基板と焼成後の導体回路との接着性を付与し、また銅系金属粉末の焼結性を促進する目的でガラスフリットを添加してもよい。本発明で用いられるガラスフリットは市販されている広範な組成のいわゆる低融点ガラスの中から選択され、例えば、ほう珪酸鉛ガラスや酸化ビスマス含有ガラスをその代表として挙げることができる。さらに、導電性ペースト組成物には通常使用される種々の有機溶媒が使用され、導電性ペースト組成物を目的に応じた乾燥性、粘度、レオロジー特性にコントロールされる。このための溶媒としては化学的に安定で適度な揮発性と有機バインダーの溶解性を有するものであれば特に限定されないが、好ましい溶媒の例としては、脂肪族アルコール、脂肪族アルコールのアセテートあるいはプロピオネート、テルペン油例えば松根油、テルピネオールあるいはエチレングリコールモノアセテートのモノアルキルエーテル類などである。

【0019】さらに本発明においては種々の添加剤、例えばシリコン系カップリング剤やチタン系カップリング剤のような金属粉末の表面処理剤、酸化銅のような接着性向上剤、あるいは分散剤、粘度調整剤、沈降防止剤、レベリング剤、消泡剤などの公知の添加剤を適宜添加することができる。本発明において、特に好ましい金属酸化剤であるかどうかは、次のような簡易テストで確認することができる。少量の金属酸化剤を導電性ペースト組成物として実際に使用する溶媒、有機バインダーに溶解、もしくは分散し、必要に応じて還元剤を加えたのち、アルミナ基板等の基板上に塗布し、乾燥させる。こ

れを窒素気流中で150℃～600℃まで昇温してこの過程で金属の析出状態を観察し、この過程で超微粒子の観測されるものが好ましい組成であると判断できる。この金属微粒子の形成状態は電子顕微鏡観察で容易に観測することができ、この観察から金属微粒子のサイズを求めることができる。

【0020】本発明の導電性ペースト組成物は、通常のペースト製造と同様に、各種ニーダ、プラネタリミキサー、ボールミル、アトライタ、三本ロールなどの種々の分散、撹はん装置を使用して作製される。得られた導電性ペースト組成物は、スクリーン印刷、スプレー法、ディップ法、バーコード法、ドクターブレード法、マイクロディスペンサー法などの公知の印刷、塗布方法を用いて使用される。このとき印刷に用いられる基板や、チップ部品等の加工部品は特に限定されないが、通常、アルミナ基板、窒化アルミ基板、低温焼成用ガラス基板などのセラミックス基板や、アルミ、ステンレスなどの金属基板が使用される。導電性ペースト組成物が直接接するものは、無機基板に限定されず、ガラスエポキシ樹脂基板、紙フェノール基板、ポリイミド基板、BTレジン基板などの公知の有機基板であってもよい。

【0021】本発明の導電性ペースト組成物は、焼結性向上等の効果が最も期待できる、いわゆるサーメットタイプの厚膜材料（サーメット・シック・フィルム）として使用されるが、これだけに限定されず熱硬化型ポリマーで金属粒子を固めて使用するポリマー・シック・フィルム用ペーストとしても用いることができる。本発明の導電性ペーストは、各種回路の導体部、チップ部品等の端子電極やその接合材料、各種導電性接着剤、はんだ付け下地材、スルーホール用材料、電磁波シールド材料などに使用することができる。

【0022】

【実施例】

【0023】

【実施例1】

(1) 銅系金属粉末の作製

本発明の導電性ペースト組成物を作製するのに先立ち、各種銅系金属粉末を以下のようにして作製した。

銅系粉末1：銅粒子320gと銀粒子5gを黒鉛るつぼ中で高周波誘導加熱を用いて融解した。雰囲気は99.9%以上の窒素中で行った。1700℃まで加熱後、圧力30k/Gの純度99.9%以上の窒素ガスをるつぼ先端より落下する融液に対しガス/融液質量速度比2でアトマイズした。得られた粉末は平均粒子サイズ18μmであった。この粉末は気流分級機によって、平均粒子サイズ8μmになるように分級された。この分級後の粉末はXPSで粒子表面に銀が高濃度に偏析していることが確認できた。表面の銀濃度は平均の銀濃度の6.4倍であった。

【0024】銅系粉末2：銅系粉末1と同一条件のガス

アトマイズ法で作製した銅系金属粉末を、気流分級機に分級条件をかえて分級し、平均粒子サイズ4μmの粉末を得た。

銅系粉末3：銅金属のみを使用し、ガスアトマイズ法で銅粉末を作製した。このアトマイズ粉末を気流分級機で分級し、平均粒子サイズ7.5μmの金属粉末を得た。

【0025】銅系粉末4：化学還元法で作製された銅粉末を購入し、使用した。使用に先立ち、銅粉末を真空乾燥器で十分乾燥した。平均粒子サイズは3μmであった。

銅系粉末5：化学還元法で作製された銅系粉末4を蒸留水中に分散し、アンモニア性硝酸銀水溶液を滴下して、粒子表面に銀メッキを行った。このとき、めっきが所定の速度で行われるように、炭酸アンモニウム及び過剰のアンモニア水を反応溶液中に共存させた。得られた銀メッキ銅粉はろ過したのち、蒸留水で十分洗浄し、真空乾燥器で乾燥した。得られた粉末はICP分析で銀濃度が3重量%であることが分かった。この粒子の平均サイズは銅系粉末4とほとんど変わらず3μmであった。

(2) 導電性ペースト組成物の作製

銅系粉末1～5のそれぞれ200gに対し、PbO-ZnO-B₂O₃系のガラスフリット（平均粒子サイズ2.6μm）14g、ハーキュレス社製エチルセルロース0.4g、亜酸化銅粉末4g、イソプロピルトリノステアロイル チタネート0.5g、溶剤として2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノブチレート18g及び次の表1に示した本発明の金属酸化剤の所定量を混合した。ペースト組成物作製に先立ちエチルセルロースは溶剤に溶解せしめておき、ペースト組成物の予備混合にはプラネタリーミキサーを使用した。さらにペースト組成物の混合の仕上げとして、三本ロールを通過せしめた。

(3) 導電性ペースト組成物の評価

得られたペースト組成物は96%アルミナ基板上にスクリーン印刷法でテストパターンを印刷し、窒素雰囲気下でピーク温度が900℃に設定された連続焼成炉を通過させて焼成した。このとき焼成後の導体膜厚が約20μmになるように印刷条件をコントロールした。

【0026】得られたサンプルは、抵抗率、はんだ付け性、基板との接着強度、及びSEMによる焼成膜の表面観察で評価した。抵抗率は4端子試験法を用いて0.5mm×3.5mmのパターンを作製し、その両端の抵抗値を測定した。接着強度の測定は、基板上に2mm×2mmに焼成した膜にマイルド活性フラックスをつけ、230℃のPb/Sn共晶のはんだ浴中に10秒間浸漬して、直径0.6mmの銅線をはんだ付けして、インストロン型引っ張り試験機でピール強度を測定した。このピール強度の測定は、初期と150℃の高温加速条件で500時間放置後の二条件で行った。

【0027】はんだ付け性は20mm×20mmの焼成

膜を作製後、膜にマイルド活性フラックスを付け、230℃のPb/Sn共晶はんだ浴中に10秒間浸漬した後、はんだによる被覆面積を測定した。SEM写真による焼成膜の観察で、銅系金属粉の焼結性を次の基準で評価した。

【0028】Aランク：銅系金属粉の焼結が進み、元の粒子同士の界面の一部が消失して、明きらかに仕込んだ金属粉サイズより大きな粒子へ成長したと観察されるもの。

Bランク：元の粒子同士は良く焼結し、粒子界面に長い接合面として観察されるが、元の粒子界面はSEM写真で観察されるもの。

【0029】Cランク：元の粒子形態はほぼ残っており、粒子同士の焼結は粒子同士の短い接点として観察される。但し、その接点では粒子同士が融着している様子が観察される。

Dランク：ほとんど、焼結が進行せず元の粒子として観察される。

得られた結果を表1に示す。この結果より、金属酸化剤を含有した本発明の組成物は、金属酸化剤を含有しない比較例より、焼結性に優れ、抵抗率が低くまた接着強度が大きく、接着強度の劣化が少ない導体を形成することができる。

【0030】

【実施例2】表1に示す実験番号6の導電性ペースト組成物（比較例）に表3の金属酸化剤及び必要に応じて還元剤を金属酸化剤と等モル添加し良く混練した。得られた導電性ペースト組成物はスクリーン印刷法で細線の設計値に対する再現率（太りあるいはかすれによる細りを光学顕微鏡写真で測定）で評価した。結果を表3に示す。

【0031】再現性という点で、特にペヘン酸銀半石鹼を用いた実験番号19のペースト組成物が最も優れていることが分かった。

【0032】

【実施例3】表1の実験番号5（実施例）のペースト組成物と実験番号6（比較例）のペースト組成物を窒素雰囲気中で加熱ステージ上でその変化を観察しながら昇温した。昇温スピードは20℃/分に制御した。実施例の組成物では400℃以下で焼結しはじめ、650℃ではランクB（実施例1におけるSEM観察に相当）程度に達するのに対し、比較例の組成物ではそれぞれ対応する状態に達するのが500℃、750℃であった。この結果より、本発明の組成物は金属酸化剤を含有しない比較例と比較し、約100℃低温焼結型になっていることが分かった。

【0033】

銅系導電性粉末2

2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノブチレート20g
ハーキュレス社製エチルセルロース0.5g

【実施例4】下記の他は実施例1と同様に行った。

（1）金属超微粒子の作製

2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノブチレート9g、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート9g、2, 2'-メチレンビス（4-エチル-6-tert-ブチルフェノール）2g、メチルメタクリレート0.6g、トリフルオロ酢酸銀1gからなる溶液を窒素気流中で120℃に加熱した。溶液は銀金属微粒子特有の黄色に変化した。この溶液の極く少量を取り出し乾燥せしめて電子顕微鏡で観察したところ約10nmのサイズの超微粒子が形成されていることが観測された。

（2）導電性ペースト組成物の作製

銅系粉末1～5のそれぞれ200gに対し、PbO-ZnO-B₂O₃系のガラスフリット（平均粒子サイズ2.6μm）14g、前記（1）の金属超微粒子溶液20g、亜酸化銅粉末4g、イソプロピルトリイソステアロイル チタネート0.5gを混合した。ペースト組成物の予備混合にはプラネタリーミキサーを使用した。さらにペースト組成物の混合の仕上げとして、三本ロールを通過せしめた。また前記（1）の金属超微粒子溶液のかわりに2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノブチレート9g、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート9g、メチルメタクリレート0.6gを添加したものを比較例として用いた。

【0034】上記の得られた結果を表4に示す。この結果より、金属超微粒子を含有した本発明の組成物は、金属超微粒子を含有しない比較例より、焼結性に優れ、抵抗率が低くまた接着強度が大きく、接着強度の劣化が少ない導体を形成することができる。

【0035】

【実施例5】2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノブチレート20g、ハーキュレス社製エチルセルロース0.6gからなる溶液を作製した。この溶液にそれぞれ次の金属塩0.7gを添加し、3種類の金属超微粒子を作製した。（ニッケル（II）アセチルアセトナート、銅（II）アセチルアセトナート、コバルト（II）アセチルアセトナート）

得られた金属超微粒子溶液を、表4の実験番号7の導電性ペースト組成物（比較例）に添加し良く混練した。得られた導電性ペースト組成物の焼結性を実施例4と同様に比較したところ金属超微粒子を添加したものは焼結性が大幅に向上し、ランクAに該当することがSEMにより確認できた。

【0036】

【実施例6】下記成分をプラネタリーミキサーで混練し導電性ペースト前駆体を作製した。

200g

11

亜酸化銅粉末

イソプロピルトリイソステアロイル チタネート

Pb-ZnO-B₂O₃

ステアリン酸銀

2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール) 3g

12

3g

0.4g

12g

2.5g

3g

得られた混合物を90℃の恒温槽に入れ、15分間かきまぜながら加熱処理した。処理した混合物は室温まで冷却し、三本ロールで仕上げ混練して、目的とする導電性ペースト組成物を得た。これは明らかにチクソ性が向上しており極めて滑らかで取扱い易いペーストであった。この導電性ペースト組成物はスクリーン印刷法でその印刷特性を評価した。評価法はスクリーン印刷での設計値に対する再現性（太りあるいはかすれによる細りを顕微*

*鏡で評価）で評価した。得られた結果を表5に示す。

【0037】比較例としては、上記組成物中からステアリン酸銀、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)の2種の添加成分を除いたものを実施例と同様のプロセスで導電性ペーストを作製し同様に印刷テストを行った。

【0038】

【表1】

実験番号	銅系粉末	金属酸化剤 (mg)	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	接着強度(kg/4mm ²) 初期/加速後	焼結性
1 (実施例)	1	ベヘン酸銀 1.2g	2.0×10^{-6}	3.9/3.7	A
2 (実施例)	1	ステアリン 酸銀 1.0g	2.0×10^{-6}	3.8/3.5	A
3 (実施例)	1	ベンゾトリア ゾール銀1.0g	2.0×10^{-6}	3.7/3.5	A
4 (比較例)	1	なし	2.4×10^{-6}	3.6/2.5	B
5 (実施例)	2	ベヘン酸銀 1.2g	1.9×10^{-6}	4.2/3.8	A
6 (比較例)	2	なし	2.3×10^{-6}	3.9/2.7	B
7 (実施例)	3	ラウリン酸 銀 0.8g	2.2×10^{-6}	3.5/3.2	A
8 (比較例)	3	なし	2.8×10^{-6}	3.0/2.0	C

【0039】

【表2】

13

14

実験番号	銅系粉末	金属酸化剤 (mg)	体積抵抗率 ($\Omega \text{ cm}$)	接着強度(kg/4mm ²) 初期/加速後	焼結性
9 (実施例)	4	酢酸銀 0.8 g	2.2×10^{-6}	3.4 / 3.1	A
10 (比較例)	4	なし	3.0×10^{-6}	3.3 / 1.5	C
11 (実施例)	5	ステアリン 酸銀 1.0 g	2.1×10^{-6}	3.8 / 3.3	A
12 (比較例)	5	なし	2.7×10^{-6}	3.2 / 2.1	C
13 (実施例)	2	銀アセチルア セトナート 0.6 g	2.0×10^{-6}	4.2 / 3.8	A
14 (実施例)	2	サッカリン 酸銀 0.6 g	2.0×10^{-6}	4.2 / 3.8	A
15 (実施例)	2	Ni(II) アセ チルアセトナ ート 0.6 g	2.0×10^{-6}	4.2 / 3.2	A~B
16 (実施例)	2	銅(II) アセ チルアセトナ ート 0.6 g	2.0×10^{-6}	4.0 / 3.2	A~B
17 (実施例)	2	Co(II) アセ チルアセトナ ート 0.6 g	2.0×10^{-6}	4.0 / 3.2	A~B

【0040】

【表3】

実験番号	金属酸化剤 (mg)	還元剤	スクリーン印刷性(繰幅)	
			100 μm	75 μm
18 (実施例)	ベヘン酸銀 0.8 g	なし	+15 μm -5 μm	+15 μm -10 μm
19 (実施例)	ベヘン酸銀半石鹼 (*) 0.8 g	なし	+5 -5	+5 -5
20 (実施例)	ベヘン酸銀 0.8 g	2,6-ジ- <i>t</i> -ブチル- 4-メチルフェノール	+10 -5	+10 -5
21 (比較例)	なし	なし	+25 -10	+15 -25

(*) ベヘン酸ソーダとベヘン酸の等モル混合物からなるアルコール/水溶液にベヘン酸ソーダの1.1倍モルの硝酸銀水溶液を滴下し得られたベヘン酸とベヘン酸銀の混合物

【0041】

【表4】

実験番号	銅系粉末	金属超微粒子の添加	体積抵抗率(Ωcm)	接着強度($\text{Kg}/4\text{mm}^2$) 初期/加速後	焼結性
1 (実施例)	1	あり	1.9×10^{-6}	4.0 / 3.8	A
2 (実施例)	2	あり	1.9×10^{-6}	4.3 / 3.9	A
3 (実施例)	3	あり	2.1×10^{-6}	3.5 / 3.3	A
4 (実施例)	4	あり	2.3×10^{-6}	3.5 / 3.2	A
5 (実施例)	5	あり	2.2×10^{-6}	3.8 / 3.4	A
6 (比較例)	1	なし	2.3×10^{-6}	3.6 / 2.4	B
7 (比較例)	2	なし	2.2×10^{-6}	3.7 / 2.5	B
8 (比較例)	3	なし	2.8×10^{-6}	3.0 / 1.9	C
9 (比較例)	4	なし	2.2×10^{-6}	3.2 / 1.4	C
10 (比較例)	5	なし	3.0×10^{-6}	3.1 / 1.9	C

【0042】

【表5】

	スクリーン印刷性 (線幅 μm)			
	無希釈品		希釈品 (*)	
	100	75	100	75
実施例	+5 -5	+5 -5	+5 0	+10 0
比較例	+15 -25	+10 -25	+30 -10	+25 -10

(*) ペースト100gをエチレングリコールモノエチルエーテル10gで希釈し、低粘度化したもの。

【0043】

【発明の効果】本発明の導電性ペースト組成物は、焼結性に優れ、導電性に優れ、基板との接着性並びに劣化テスト後もその接着強度低下の低い信頼性の高い材料であ

る。さらに、粘度特性にも優れており、ファインライン印刷性にも優れている。更に、本発明の導電性ペースト組成物は低温焼結性にも優れており、他のペースト材料との適合性も高い。